

PAT-NO: JP408239386A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08239386 A

TITLE: HEXAGONAL SYSTEM CRYSTAL OF DIACETAL, NUCLEATING AGENT
CONTAINING THE SAME, POLYOLEFIN-BASED RESIN COMPOSITION
CONTAINING THE SAME, ITS MOLDING AND METHOD FOR MOLDING
THE SAME COMPOSITION

PUBN-DATE: September 17, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
KOBAYASHI, TOSHIAKI
SAKAI, SHIZUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NEW JAPAN CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP07044429

APPL-DATE: March 3, 1995

INT-CL (IPC): C07D493/04, C08J003/12 , C08J003/20 , C08K005/15 , C08L023/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject hexagonal system crystal of diacetal providing a molding free from fish eye as a nucleating agent for an olefin resin, comprising a diacetal such as 1,3:2,4-bis(O-3,4-dimethylbenzylidene)-D-sorbitol.

CONSTITUTION: 1,3:2,4-Bis(O-p-dimethylbenzylidene)-D-sorbitol of cubic system is obtained from D-sorbitol, etc., and p-methylbenzaldehyde, etc., using cyclohexane as a hydrophobic organic solvent, methanol as a polar solvent and sulfuric acid as an acid catalyst by a method for removing condensed water out of the system. Then the compound is dispersed into xylene, dissolved under heating at 140°C, filtered and the filtrate is allowed to cool and gelatinized. Xylene is evaporated from the gel at room temperature under vacuum to give the objective hexagonal system crystal of the formula (R<SP>1</SP> and R<SP>2</SP> are each a 1-4C alkyl or a halogen; (m) and (n) are each O-2; (p) is O or 1) providing a molding having excellent external appearance, optical, mechanical and thermal characteristics as a nucleating agent for a polyolefin-based resin.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239386

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 D 493/04	106		C 07 D 493/04	106 B
C 08 J 3/12	CES		C 08 J 3/12	CESA
3/20	CES		3/20	CESZ
C 08 K 5/15	KAW		C 08 K 5/15	KAW
C 08 L 23/00	KET		C 08 L 23/00	KET

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全13頁)

(21)出願番号	特願平7-44429	(71)出願人	000191250 新日本理化株式会社 京都府京都市伏見区霞島矢倉町13番地
(22)出願日	平成7年(1995)3月3日	(72)発明者	小林 稔明 奈良県奈良市朱雀5丁目11の16

(72)発明者 酒井 鎮美
静岡県浜松市富塚町50-1
(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

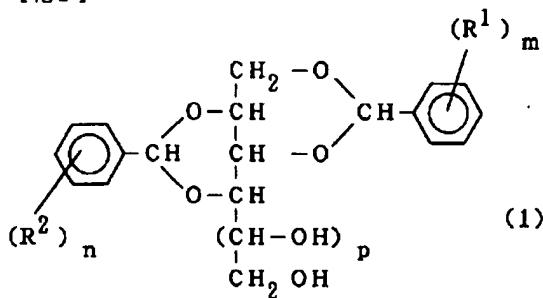
(54)【発明の名称】 ジアセタールの六方晶結晶、該六方晶結晶を含む核剤、該六方晶結晶を含むポリオレフィン系樹脂組成物及び成形物、並びに該組成物の成形方法

(57)【要約】

【構成】 一般式(1)

【化1】

【効果】 フィッシュアイ及び着色の防止、光学的特性、機械的特性、熱的特性に優れ、成形サイクルの短縮に寄与する。



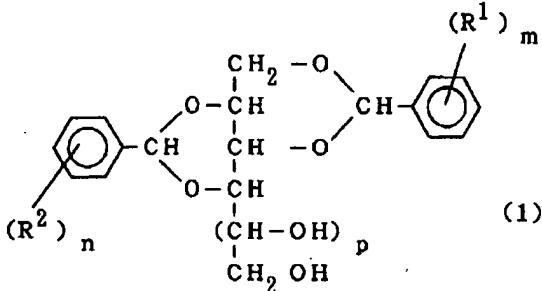
(式中、R¹及びR²は、炭素数1～4のアルキル基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～2の整数を示し、pは0又は1を示す。)で表されるジアセタールの六方晶結晶、上記式(1)のジアセタールからなり、その一部又は全部が六方晶結晶である核剤、該核剤とポリオレフィン系樹脂からなるポリオレフィン系樹脂組成物及び樹脂成形物、並びに該樹脂組成物の成形方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】

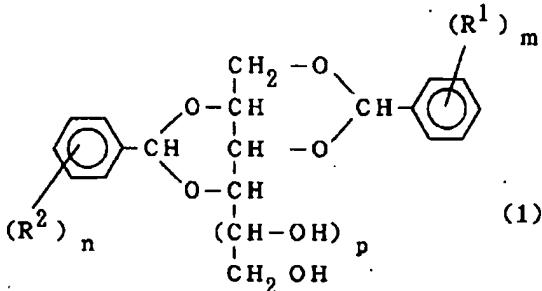


〔式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～2の整数を示し、pは0又は1を示す。〕で表されるジアセタールの六方晶結晶。

【請求項2】 ジアセタールが、1, 3 : 2, 4-ビス(O-3, 4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-ジメチルベンジリデン)-2, 4-, -(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-ベンジリデン)-2, 4-(O-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-p-クロロベンジリデン)-2, 4-(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール及び1, 3-(O-p-メチルベンジリデン)-2, 4-(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトールからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載のジアセタールの六方晶結晶。

【請求項3】 一般式(1)

【化2】



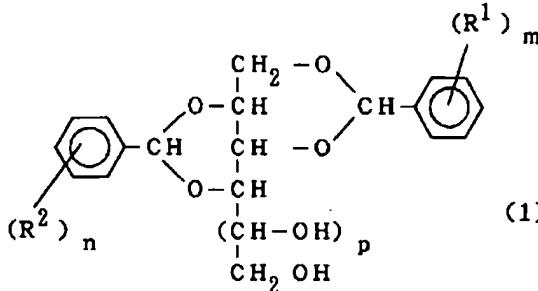
〔式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～2の整数を示し、pは0又は1を示す。〕で表されるジアセタールからなり、該ジアセタールの全部又は一部が六方晶結晶であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂用核剤。

【請求項4】 一般式(1)で表されるジアセタールの六方晶結晶と該六方晶結晶1重量部に対して19重量部以下の一般式(1)で表されるジアセタールの六方晶以外の結晶とからなる混合物である請求項3に記載のポリオレフィン系樹脂用核剤。

【請求項5】 上記一般式(1)のジアセタールが、1, 3 : 2, 4-ビス(O-3, 4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-ジメチルベンジリデン)-2, 4-, -(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-ベンジリデン)-2, 4-(O-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトール及び1, 3-(O-p-メチルベンジリデン)-2, 4-(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトールから選ばれた少なくとも1種である請求項3又は請求項4に記載のポリオレフィン系樹脂用核剤。

【請求項6】 ポリオレフィン系樹脂と核剤とを含有するポリオレフィン系樹脂組成物であって、該核剤が、一般式(1)

【化3】



40

〔式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～2の整数を示し、pは0又は1を示す。〕で表されるジアセタールからなり、該ジアセタールの全部又は一部が六方晶結晶であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項7】 核剤が、一般式(1)で表されるジアセタールの六方晶結晶、又は一般式(1)で表されるジアセタールの六方晶結晶と該六方晶結晶1重量部に対して19重量部以下の一般式(1)で表されるジアセタール

50

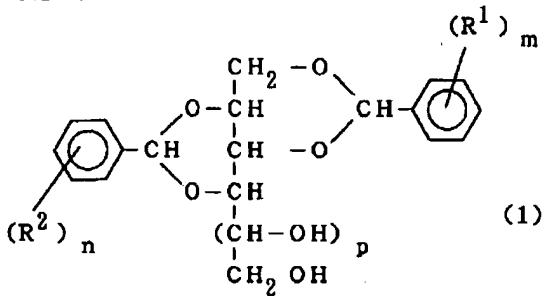
の六方晶以外の結晶とからなる混合物である請求項6に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項8】 上記一般式(1)のジアセタールが、
1, 3 : 2, 4-ビス(O-3, 4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-ジメチルベンジリデン)-2, 4,-(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-ベンジリデン)-2, 4-(O-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトール及び1, 3-(O-p-メチルベンジリデン)-2, 4-(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトールからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項6又は請求項7に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項9】 上記核剤を、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.01~3重量部の量で使用する請求項6~請求項8のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項10】 ポリオレフィン系樹脂と核剤とを含有するポリオレフィン系樹脂成形物であって、該核剤が、一般式(1)

【化4】



〔式中、R¹ 及び R² は、同一又は異なって、炭素数1~4のアルキル基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0~2の整数を示し、pは0又は1を示す。〕で表されるジアセタールからなり、該ジアセタールの全部又は一部が六方晶結晶であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂成形物。

【請求項11】 核剤が、一般式(1)で表されるジアセタールの六方晶結晶、又は一般式(1)で表されるジアセタールの六方晶結晶と、該六方晶結晶1重量部に対して19重量部以下の一般式(1)で表されるジアセタールの六方晶以外の結晶とからなる混合物である請求項10に記載のポリオレフィン系樹脂成形物。

【請求項12】 上記一般式(1)のジアセタールが、
1, 3 : 2, 4-ビス(O-3, 4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-ジメチルベンジリデン)-2, 4,-(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-ベンジリデン)-2, 4-(O-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 10 2, 4-ビス(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトール、1, 3-(O-p-クロロベンジリデン)-2, 4-(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール及び1, 3-(O-p-メチルベンジリデン)-2, 4-(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトールからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項10又は請求項11に記載のポリオレフィン系樹脂成形物。

【請求項13】 上記核剤を、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.01~3重量部の量で使用する請求項10~請求項12のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂成形物。

【請求項14】 請求項6に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を射出成形法又は押出成形法により成形する成形方法であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物を、200~260°Cの温度で溶融し、射出成形用の金型の温度又は押し出し成型における冷却温度を20~70°Cの範囲の温度に設定して、射出成形又は押出成形することを特徴とする成形方法。

【請求項15】 請求項6に記載のポリオレフィン系樹脂組成物を成形してペレットを製造する方法であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物を、200~260°Cの温度で溶融し、押し出し、20~70°Cの範囲の温度に冷却することを特徴とするペレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオレフィン系樹脂用の核剤として有用なジアセタールの六方晶結晶、該六方晶結晶を含む核剤、並びに該核剤とポリオレフィン系樹脂とを含むポリオレフィン系樹脂組成物に関する。更に、本発明は、該ポリオレフィン系樹脂組成物を射出成形法又は押出成形法により成形する方法、及び加工により得られた成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール等のジアセタールを、核剤として、ポリオレフィン系樹脂に配合し、ポリオレフィン系樹脂の透明性、光沢等の光学的特性、剛性等の機械的特性、熱的特性等を改良することが行なわれて來ている（例えば、特開昭53-11704

4号等)。

【0003】しかし、上記ジアセタール核剤には、しばしば、得られる成形体にフィッシュアイを発生させる、成形体を黄色に着色する、という問題点がある。また、上記ジアセタール核剤無添加のポリオレフィン系樹脂に比べると、該核剤を添加したポリオレフィン系樹脂は、上記の光学的特性、機械的特性、熱的特性等において、かなり改善されるが、近年の品質に対する要求の高まりに伴い、更に一層の光学的特性、機械的特性、熱的特性の向上が要請されている。

【0004】また、ポリオレフィン系樹脂の成形方法の観点からは、高温溶融成形法では成形物が黄色味を帯びる傾向があり、低温溶融成形法では成形物の着色は押さえられるものの、核剤の未分散によるフィッシュアイが発生しやすいという問題点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記フィッシュアイの発生及び着色を防止でき、且つ、成形速度を向上させ、更にポリオレフィン系樹脂の光学的特性、機械的特性、熱的特性を一段と向上させ得る核剤、並びにそのような核剤を含有するポリオレフィン系樹脂組成物や成形体を提供することにある。

【0006】また、本発明の目的は、上記従来の問題点を実質的に解消したポリオレフィン系樹脂成形方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を解消するべく、鋭意研究を重ね、その過程で、ジアセタールの化学構造に限られていた従来の研究から観点を変え、ジアセタールの結晶構造に着目して研究を続けた。

【0008】しかしながら、ジアセタールの結晶構造に関しては、ジアセタールがポリオレフィン融液中で十分エージングすることにより纖維状のネットワークを形成することは明らかにされているものの、このネットワーク構造と核剤作用との関係は不明であった。

【0009】特に、ネットワークと核剤作用との関係が不明であるのみならず、ポリオレフィン融液中で形成されるジアセタールネットワークが分子性結晶であるか非晶質であるか、また、それが結晶であるならば、その単位格子はどのようなものなのかという基本問題について、まったく不明であった(「高分子添加剤の最新技術」、株式会社シーエムシー、1988年1月6日発行、第204~222頁(第9章 核剤))。

【0010】なお、上記「高分子添加剤の最新技術」(株式会社シーエムシー、1988年1月6日発行)の第207頁には、ジアセタールとポリマーとのゲルではなく、ジアセタールとジオキサン溶媒とのゲル化物の凍結乾燥物の構造が明らかにされているが、これは六方晶ジアセタールの結晶ではなく、螺旋状に成長した柱状物

がヘキサゴナルに集合した構造体である。即ち、六方晶の単位格子から成立した結晶ではなく、また、結晶か非晶かも不明である。

【0011】換言すれば、これまでの核剤技術は、核剤の化学構造に関する提案にとどまっており、ポリオレフィン樹脂の結晶形成あるいは結晶モルホロジーのコントロールを課題としていながら、それに深く関与するジアセタール核剤の結晶構造あるいは非晶構造との関連がまったく不明のままに推移してきた。そして、望ましいジアセタールの結晶形態あるいは非晶形態、ジアセタール核剤の化学構造を含めた、最適核剤結晶の製造や結晶形態に依存したポリオレフィン成形条件の研究はなされておらず、このため、樹脂の溶融最適温度は、不明確であり、必要以上に高温に、あるいは過度な低温に設定せざるをえなかった。

【0012】ところで、ポリオレフィン樹脂の射出あるいは押し出し成形法における最適な冷却温度は不明であったが、一般に、サイクルタイムを最小とするため、あるいは、成形効率を最大とするためには、当然のこととして、ポリオレフィン樹脂の最大結晶化速度を示す温度を金型あるいはロール冷却温度に設定することが最も望ましいとされていた。

【0013】かかる状況下で、本発明者は、ジアセタールの結晶について検討を重ね、各種ジアセタール結晶のX線回折法による結晶構造解析を行ない、ジアセタール類の六方晶結晶および立方晶結晶を別々に調製し、これら結晶の核剤としての性能を評価した。その結果、次の新事実が明らかとなった。

【0014】(1) ジアセタールの結晶構造は多種多彩であり、少なくとも、六方晶(以下「A」ということがある)および立方晶(以下「B」ということがある)が存在する。

【0015】(2) ポリオレフィン結晶形成の核剤としては、六方晶結晶(A)が、立方晶結晶(B)よりも性能が格段に優れている。

【0016】(3) 溶融ポリオレフィンへの分散速度及び溶解速度も、六方晶結晶(A)が、立方晶(B)結晶形態よりも良好である。

【0017】(4) ジアセタールの六方晶結晶(A)のみならず立方晶(B)等の他の結晶も、球晶や板状晶でなく、分岐したフィブリル状態を形成する性質を有する。

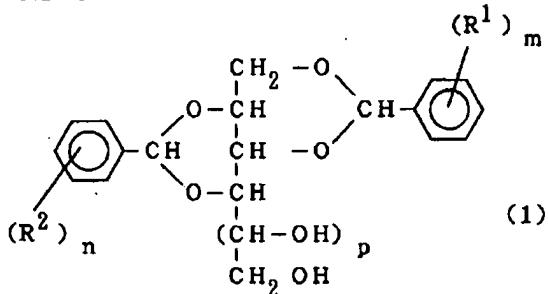
【0018】(5) 六方晶結晶は、後述するように、例えば、特定の溶媒とのゲルから溶媒を蒸発させることにより得られ、六方晶以外の例えれば立方晶結晶等は、例えば溶融ジアセタールを徐冷する方法或いは公知のジアセタール製造法等により得られる。

【0019】本発明者らは、上記知見に基づき、更に各種の検討を加えて、本発明を完成するに至った。

50 【0020】本発明は、一般式(1)

【0021】

【化5】



【0022】〔式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なつて、炭素数1～4のアルキル基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～2の整数を示し、pは0又は1を示す。〕で表されるジアセタールの六方晶結晶を提供するものである。

【0023】また、本発明は、上記一般式(1)で表されるジアセタールからなり、該ジアセタールの全部又は一部が六方晶結晶であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂用核剤を提供するものである。

【0024】更に、本発明は、(a) ポリオレフィン系樹脂と(b) 核剤とを含むポリオレフィン系樹脂組成物であって、該核剤が、上記一般式(1)で表されるジアセタールからなり、該ジアセタールの全部又は一部が六方晶結晶であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂組成物を提供するものである。

【0025】また、本発明は、上記ポリオレフィン系樹脂組成物を成形する方法であって、該ポリオレフィン系樹脂組成物を、昇温時のゾルーゲル転移温度以上(少なくとも200℃以上)であって、260℃以下の温度で溶融し、射出成形用の金型の温度又は押出成形における冷却温度を20～70℃の範囲の温度に設定して射出成形又は押出成形により成形することを特徴とする成形方法を提供するものである。

【0026】本成形方法は、射出成形や押出成形のための樹脂組成物ペレットを調製する「押出ペレットの製造成形」を包含する。即ち、本発明は、本発明の樹脂組成物をペレット化する成形法であって、該樹脂組成物を200～260℃で溶融し、押し出し、20～70℃に急冷(クエンチ)することを特徴とするペレット製造方法を提供するものである。

【0027】更に、本発明は、上記樹脂組成物を上記成形方法により成形してなる成形物を提供するものである。

【0028】本発明において、上記一般式(1)で表されるジアセタール自体は、いずれも公知の化合物であり、公知方法により容易に製造できるものである。本発明者の研究によると、これら公知方法により得られたジアセタールは、いずれも、立方晶である。即ち、從来公

知の方法により得られたジアセタールは、X線回折像を得て解析しても、六方晶結晶の特徴を示さない。これに対して、本発明では、該ジアセタールの六方晶結晶を使用する。

【0029】本発明のポリオレフィン樹脂用核剤であるジアセタール六方晶結晶(A)と、ジアセタール立方晶結晶(B)との差異は、X線回折法により、結晶学的に明確である。

【0030】例えば、1.3:2.4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール(以下「MD」という)の場合、六方晶の単位格子はa=b=3.1.5オングストローム、c=4.3オングストローム、α=β=90°、γ=120°であり、立方晶の単位格子はa=b=c=13.6オングストローム、α=β=γ=90°である。

【0031】なお、いずれも单結晶は得られておらず、しかも欠陥部の多い分子結晶であるので、正確な融点を測定することが困難であるが、融点については、六方晶結晶がおよそ275℃であり、立方晶結晶がおよそ260℃であるので、六方晶結晶の方が15℃程度高い。しかし、得られた結晶の大きさ及び格子欠陥の多少により、両結晶の融点はしばしば15℃程度の低下を生ずる傾向にある。

【0032】また、樹脂への分散性は、六方晶結晶の方が立方晶結晶よりも優れており、同一の成形温度条件で比較すると、核剤の未分散に起因するフィッシュアイを発生する傾向についても、六方晶結晶の方が立方晶結晶よりも、はるかに抑制される。

【0033】また、六方晶ジアセタールをポリオレフィン系樹脂に配合した樹脂組成物から得られる成形物は、立方晶結晶をポリオレフィン系樹脂に配合した樹脂組成物から得られる成形物に比し、光学特性(ヘーズ値と光沢)、機械的特性(ヤング率)において優れている。さらに、熱的特性、特に、ポリオレフィンの結晶形成速度においても六方晶結晶を配合した配合物の方が優れてい。

【0034】上記六方晶結晶は、立方晶結晶等の六方晶結晶以外の結晶構造のジアセタールとシクロヘキサン、ナフサおよび脂肪族炭化水素類とから得られる融潤したミクロゲルからは、生成しない。

【0035】しかし、六方晶以外の結晶構造のジアセタールと特定の有機溶媒とから得られたゲルを、凍結乾燥するのではなく、ゲルを凍結することなく、純粹な溶媒の凝固温度以上の温度で該有機溶媒を蒸発することにより、上記六方晶結晶を生成することができる。この方法によって、上記六方晶結晶が生成する理由は、結晶多形間の転移が関与するものとも思われ、興味深いが、詳細は不明である。

【0036】即ち、本発明の上記六方晶結晶は、從来公知の方法により得られたジアセタール(これは六方晶以

外のジアセタール、例えば立方晶であるか、シリンダー状の集合体であるか、それ以外の斜方晶、正方晶、单斜晶、三斜晶を問わない)を、有機溶媒に加熱溶解し、得られた溶液を放冷等により冷却してゲルを得、このゲルから有機溶媒を、該有機溶媒の凝固温度以上の温度で、蒸発させる方法により調製できる。

【0037】上記有機溶媒としては、ジアセタールのゲル化作用によりマクロなゲルを形成するものであれば各種の溶媒が使用でき、例えば、キシレン、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、シクロヘキサン、ジクロロエタン、エチレングリコールモノC₁~C₄アルキルエーテル、エチレングリコールモノアセテート等を例示することができる。

【0038】これら溶媒の中でも、キシレン、ジオキサン、DMF及びエチレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

【0039】ジアセタールと上記有機溶媒との使用割合は、ゲルが形成される限り特に限定されないが、通常は、上記有機溶媒を、ジアセタール1重量部当たり、1~500重量部程度、好ましくは3~200重量部程度使用すればよい。

【0040】上記加熱溶解の方法は、溶液が形成される限り特に限定されないが、一般には、ジアセタールを、有機溶媒の沸点程度、例えば、40~200°C程度、好ましくは60~150°C程度にて、溶液が形成されるまで攪拌する方法が例示できる。上記加熱溶解直後の溶液は、必要に応じて、これを渾過して不溶物を取り除いてもよい。

【0041】また、得られたゲルから有機溶媒を蒸発させる場合の条件は、ゲルを該有機溶媒の凝固温度以上の温度、好ましくは-10°C~80°C程度の温度、より好ましくは0°C~50°Cにおいて、常圧下又は減圧下(例えば、0.1~20mmHg程度)で、有機溶媒を蒸発させる方法が例示できる。

【0042】こうして得られる六方晶結晶を核剤として使用する際には、通常、慣用されている方法により、例えば、ジェットミル(空気中の粒子間衝突による粉碎)方式や回転式のビンミル粉碎方式により、微粉碎して使用するのが好ましい。微粉碎して得られる六方晶結晶微粒子の平均粒径としては、通常5~200μm程度、好ましくは10~100μm程度であり、これ更に分級して任意の粒径に分別してもよい。

【0043】本発明者らの研究によれば、ポリオレフィン系樹脂用の核剤として使用する場合、上記一般式(1)のジアセタールは、その全てが六方晶結晶であってもよいが、その一部のみが六方晶結晶であっても、同様に優れた核剤としての性能を示すことが明らかとなつた。

【0044】即ち、該六方晶結晶は、他の結晶との混合物の形態で使用してもよく、特に、好ましくは、一般式(1)のジアセタールの六方晶結晶と一般式(1)のジアセタールの六方晶以外の結晶、例えば立方晶結晶との混合物の形で使用することができる。

【0045】この様な混合物の形態で使用する場合、六方晶結晶(A)と例えば立方晶結晶(B)等の六方晶以外の結晶との混晶は、それぞれの融点に比較して低融点を示すのみでなく、溶融樹脂への核剤の分散性及び溶解速度が大きく良好となる。従って、従来よりもより低温で樹脂に容易に分散溶解して、核剤が分子分散した一相状態の形成が容易となり、その結果、核剤の未分散によるフィッシュアイの発生が抑制される。

【0046】例えば、1,3:2,4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール(MD)の場合、公知方法で得た場合、製品の融点はおよそ260°Cの立方晶結晶(B)であったが、これに本発明の六方晶結晶(A)を混合して混晶することにより、融点は275°Cから240°C程度の範囲で自由に調整可能となるので、成形の面、特に系のゾル-ゲル転移温度に近接した高温側で完全な一相状態が形成でき、より低温度で一相状態になることより、着色防止、フィッシュアイ防止、省力化の点で有利である。

【0047】上記のように混晶して使用する場合、六方晶結晶(A)と、例えば立方晶結晶(B)等の六方晶以外の結晶(以下総称して(C)という)との使用割合は、所期の効果が奏される限り、広い範囲から適宜選択すればよいが、一般には、A/Cの重量比が、100/0~5/95程度、特に95/5~5/95程度、好ましくは95/5~15/85程度である。換言すれば、六方晶結晶(A)1重量部に対して、例えば立方晶結晶(B)等の六方晶以外の結晶を、19重量部以下程度、特に0.05~19重量部程度、好ましくは0.05~5.7重量部程度使用することにより良好な結果を得ることができる。

【0048】この範囲外の場合、例えば核剤が実質上立方晶結晶(B結晶)からなる場合、核剤特性が劣る。

【0049】比較的の選択の幅が広いのは、存在する六方晶結晶(A結晶)が、立方晶結晶(B結晶)などの他の結晶形態から六方晶結晶(A結晶)リッチな系への結晶転移の引き金の役割を有していることが起因しているようにも思われるが、詳細は不明である。

【0050】このように本発明の六方晶結晶を立方晶結晶等の他の結晶形態と混合して使用する場合、上記立方晶結晶等の六方晶以外の結晶形態の結晶も、通常、慣用されている方法により、例えば、ジェットミル(空気中の粒子間衝突による粉碎)方式や回転式のビンミル粉碎方式により、微粉碎して使用するのが好ましい。微粉碎して得られる六方晶以外の他の結晶形態の結晶微粒子の平均粒径としては、通常5~200μm程度、好ましくは10~100μm程度であり、これ更に分級して任意の粒径に分別してもよい。

11

くは10~100μm程度であり、これを更に分級して任意の粒径に分別してもよい。

【0051】上記のように六方晶結晶単独の形で、又は六方晶結晶と立方晶結晶等の他の形態の結晶との混合物の形で、ポリオレフィン系樹脂用の核剤として使用する場合、一般式(1)のジアセタールは、1種単独で使用することもできるし、また2種以上を混合して使用することもできる。

【0052】上記六方晶結晶を単独で使用する場合、その使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、通常、0.01~3重量部程度、好ましくは0.05~1.0重量部程度である。

【0053】また、六方晶結晶と立方晶結晶等の六方晶以外の形態の結晶との混合物として使用する場合、該混合物の使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、通常、0.01~3重量部程度、好ましくは0.05~0.5重量部程度である。

【0054】本発明において、上記のように六方晶結晶単独を使用し、又は六方晶結晶と立方晶結晶等の六方晶以外の結晶との混合物の形態で使用するのに、特に好ましいジアセタールとしては、例えば、次のジアセタールを例示することができる。

【0055】・1, 3 : 2, 4-ビス(O-3, 4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、
 ・1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール、
 ・1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール、
 ・1, 3-(O-ジメチルベンジリデン)-2, 4-(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、
 ・1, 3-(O-ベンジリデン)-2, 4-(O-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール、
 ・1, 3 : 2, 4-ビス(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール、
 ・1, 3 : 2, 4-ビス(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトール、
 ・1, 3-(O-p-クロロベンジリデン)-2, 4-(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール、
 及び

・1, 3-(O-p-メチルベンジリデン)-2, 4-(O-p-クロロベンジリデン)-D-ソルビトール。

【0056】上記のように、一般式(1)のジアセタールは、六方晶結晶単独の形で、又は六方晶結晶と立方晶結晶等の六方晶以外の結晶との混合物の形で、ポリオレフィン樹脂に添加されるが、該ポリオレフィン樹脂としては、この分野で慣用されているものがいずれも使用できる。

【0057】即ち、ここでいうポリオレフィン樹脂とは、結晶性を有するポリオレフィン樹脂であり、例えば、結晶化度20%以上程度のものである限り、すべて

12

の種類のエチレンの単独重合体及びすべての種類の立体規則性を有するプロピレンの単独重合体、並びにプロピレン又はエチレンと他のコモノマーとからなる共重合体を意味している。すなわち、分岐構造の性格、密度、分子量分布、立体規則性の種類と度合い、重合コモノマーの種類および重合の触媒や重合方法を問わない。

【0058】例えば、該ポリオレフィン系樹脂として、プロピレン及びエチレンの単独重合体及び共重合体を挙げることができる。これらの分子量も広い範囲から選択でき、特に限定されないが、通常は、数平均分子量1万~80万程度、好ましくは1.5万~40万程度のものが使用できる。

【0059】プロピレンの単独重合体としては、立体規則性(シンジオタクティック、アイソタクティック)のポリプロピレンを挙げることができる。

【0060】また、エチレンの単独重合体としては、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、LLDPE(線状LDPE)等を挙げることができる。

【0061】プロピレン又はエチレンと他のコモノマーとからなる共重合体において、該コモノマーとしては、炭素数2~18程度の脂肪族及び脂環式オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロペンテン、ジシクロヘキセン、ジシクロヘプテン等や、各種のビニルモノマー、例えば、酢酸ビニル、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等をあげることができ、それらの少なくとも1種が同時に共重合に供される。これらコモノマーの共重合割合は、得られる共重合体が結晶性樹脂としての特性を維持できる範囲であれば任意に選択できるが、一般には、共重合体の全重量に対して、好ましくは20重量%以下、より好ましくは0.5~10重量%程度である。

【0062】本発明では、これらポリオレフィン系樹脂に、上記の一般式(1)のジアセタールの六方晶結晶を単独又は立方晶結晶等の六方晶以外の結晶形態の結晶との混合物の形で配合してポリオレフィン系樹脂組成物とする。

【0063】配合方法としては、従来から慣用されている方法、例えば、ヘンシェルミキサー等の公知の粉末混合装置を用いる方法により混合した後、溶融押出-冷却-カッティングによるペレット化を経てポリオレフィン系樹脂組成物とする方法等が一般的に広く使用できる。

【0064】本発明のポリオレフィン系樹脂組成物には、必要に応じて、各種の添加剤を配合してもよい。該添加剤としては、例えば、ラジカル禁止剤(安定剤)、中和剤、紫外線吸収剤、難燃剤、光安定剤、分散剤、滑剤、顔料、染料、帯電防止剤、充填剤等が挙げられる。

【0065】ラジカル禁止剤(安定剤)としては、ポリオレフィン樹脂分野で慣用されているものがいずれも使

13

用でき、例えば、各種フォスファイト型安定剤、各種チオジプロピオン酸エステル、各種フェノール型安定剤、エポキシ化合物が例示でき、その使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部当たり、通常、1重量部程度以下、好ましくは0.005～0.2重量部程度である。

【0066】また、中和剤としては、ポリオレフィン樹脂分野で慣用されているものがいずれも使用でき、例えば、炭素数8～22の脂肪酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、ヒドロキシオクタデカン酸又は乳酸の金属塩（例えば、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等）、水添ロジン石鹼等が挙げられ、その使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部当たり、通常、1重量部程度以下、好ましくは0.005～0.2重量部程度である。

【0067】また、耐衝撃性改良剤として、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、イソブチレンゴム等のゴム類を添加することもでき、その使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部当たり、通常、60重量部程度以下、好ましくは5～50重量部程度である。

【0068】更に、加工助剤としてエチレンビスアミド、高級アルコール、脂肪族エステル等の滑剤も配合できる。

【0069】更に、脂肪族アミン類（例えば、炭素数12～22程度のアルカノールアルキルアミン類）や、石油樹脂、クマロン樹脂等も、ポリオレフィン系樹脂100重量部当たり、通常、10重量部以下の量で使用してもよい。

【0070】その他、核剤性能を示す他の核剤、例えば、燐酸塩、タルク、酸の塩（例えば、ヒドロキシビス^{tert}-ブチル安息香酸アルミニウム）等を配合してもよい。

【0071】上記本発明のポリオレフィン系樹脂組成物によれば、次のような優れた利点が奏される。

【0072】(a) 当該ポリオレフィン系樹脂組成物から得られる成形物は、上記一般式(1)のジアセタールの六方晶結晶を含有しているため、フィッシュアイの発生が少ない。

【0073】(b) 当該ポリオレフィン系樹脂組成物から得られる成形物は、ヘーズ、光沢等の光学的性質、剛性、耐衝撃性、ヤング率等の機械的性質において、優れている。

【0074】(c) また、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、溶融樹脂の冷却時に示す結晶化発熱ピークの極大温度が高く、結晶化速度が大きく、連続成形サイクルタイムが短くて済む。

【0075】(d) 成形時の溶融樹脂温度と冷却樹脂温度のコントロールによる成形条件の最適化が容易となり、着色防止が図られ、同時に、省エネ成形が可能となる。

【0076】また、本発明は、上記ポリオレフィン系樹

14

脂組成物の成形方法にも関するものである。

【0077】本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、各種の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、プローカー成形、射出-プローカー成形、圧空成形等により成形できる。

【0078】ここで、従来から行なわれているジアセタール（立方晶）配合物の加工工程を考察する。まず、第一段工程として、樹脂組成物を溶融し、ジアセタールを均一分散又は溶解し、未分散ジアセタール粒子を沪過除去した後、押し出して冷却してペレットとする。次いで、第二段工程として、このペレットを再溶融して、射出成形、押出成形等を行なうことにより最終成形物を得ている。

【0079】この成形加工工程において、従来二つの問題点があった。

【0080】一つの問題点は、第一段工程での樹脂組成物の溶融時の最適温度T1及び第二段工程での樹脂組成物の溶融時の最適温度T2の設定である。

【0081】T1を240℃以下に設定すると、立方晶ジアセタールの分散／溶解不良を来たして、未分散凝集粒子のためにフィッシュアイを招く要因を内包するペレットとなる。T1を270℃以上に設定すると、立方晶ジアセタールの分散／溶解は良好となるが、ポリオレフィン劣化等のため成形物が黄味を帯びて着色する。従って、従来、T1の最適温度域が比較的狭く、しかも、かなり高温領域となり、成形物は着色しやすかった。

【0082】一方、T2を、昇温時のゾルーゲル転移温度Tg1（一般に180～190℃程度）以下に設定すると、成形物の力学的特性、特に曲げ弾性率と衝撃強度が低下する。T2を270℃以上に設定すると、成形物は黄味を帯びる。また、T2を190～230℃に設定すると、未分散フィッシュアイ（ジアセタールの分散不良又は凝集粒子に起因するフィッシュアイ）をしばしば生じる。このため、従来は、着色を犠牲にして、或いは安定剤を工夫して着色を抑制して、成形物のフィッシュアイによる外観不良をなくすことを第一義としており、T1及びT2の少なくとも一方は270℃以上に設定されている。

【0083】これに対して、本発明者の研究によれば、本発明の六方晶結晶を含む核剤を使用する場合、核剤の溶融樹脂への分散性と溶解速度が大きく向上する。従って、第一段階工程及び第二段階工程の夫々の最適温度T1及びT2を、共に、Tg1の近傍の200～260℃、好ましくは210～250℃という低温側にシフトすることができた。

【0084】この結果、フィッシュアイの発生が実質的になり、黄変も実質的ない成形物を安定的に得ることに成功した。しかも、最適温度が従来よりも低温側にシフトした結果、エネルギーの消費も少なくなった。従来のポリオレフィン樹脂の成形温度を270℃以上に

15

するという温度設定は、溶融樹脂の流動性が良好になつても、樹脂の耐熱性の点から限界であり、無理があつた訳で、溶融温度の10°C以上の低下により、この熱劣化が解消される意味は大きい。

【0085】ここで、「昇温時のゾルーゲル転移温度T_{g1}」は、系（樹脂組成物）を、250°Cに10分間保ち、均一な溶融状態を得た後、冷却して150°Cに20分間保って系をゲル化し、このゲルを1°C/分の速度で昇温してゲルが完全に消滅する時の温度と定義する。また、「降温時のゾルーゲル転移温度T_g」を、系（樹脂組成物）を250°Cから1°C/分で冷却して行き、急激に貯蔵弾性率G'が増大を開始する温度と定義する。

【0086】このT_{g1}及びT_gは、動的粘弾性の測定をレオメーター（例えば、（株）レオロジの「MR-500 ソリキッドメータ」）を用いて行なうことにより、容易に得られる。

【0087】従来公知の方法で得たジアセタールを、0.2~0.3重量%配合したポリオレフィンの場合、T_{g1}は、樹脂の種類によって多少の幅があるが、一般には、180~190°Cである。

【0088】次に、加工工程における第二の問題点である溶融樹脂からの最適な樹脂結晶化条件を考える。例えば、前記プロピレンの単独重合体及び共重合体の場合、0°C近傍のガラス転移温度より十分に大きく、160°C近傍の融点より十分小さい温度範囲、即ち、100~120°Cの範囲に最大の結晶形成速度を示す温度（即ち、最適結晶化温度）T_vがあり、一般に、射出成形時の急冷温度がこの範囲に設定される。また、エチレンの単独重合体及び共重合体の場合、樹脂の種類にもよるが、最適結晶化温度T_vは、上記より20~30°C低温側にあり、通常、80~100°C程度である。

【0089】ジアセタールの結晶析出と網目形成に起因するゲル化温度T_g（降温時のゾルーゲル転移温度）は、一般に、T_vよりも高温側にある。

【0090】ジアセタール核剤を配合したポリオレフィン樹脂組成物の温度による形態変化に関しては、ジアセタール結晶が均一分散した高温のゾルの状態から、降温によりT_gに到達すると、ジアセタールが纖維状の網目構造を形成してゲル形成に至り、更に、降温すると、この網目構造とポリオレフィン融液との界面からポリオレフィンの結晶化が開始されると推測されている。

【0091】従って、結晶核剤として作用する要因は、ジアセタールが形成する網目構造と考えられるので、溶融樹脂を、T_v以上であつてT_g以下のゲル形成の温度範囲に一度急冷してジアセタールの網目を形成させてから、この最適なポリオレフィン樹脂結晶化温度T_vに急冷することが望ましい成形条件とも考えられた。

【0092】ところが、本発明の六方晶結晶を含む核剤を使用する場合は、実際には、溶融樹脂を、T_vをはるかに下回る70°C以下20°C以上の範囲の温度に一段で

16

急冷（いわゆるクエンチング）することにより、最大の樹脂改質効果（例えば、最小のヘーズ値、最大のT_c、最大の剛性）と最大の成形効率（時間あたりの成形量）が得られることが見出だされた。なお、20°C以下に急冷すると、樹脂の結晶化速度が著しく小さくなるため、実用的ではない。上記の結果については未だ十分な説明ができないが、まったく驚くべき新発見であった。

【0093】即ち、本発明では、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を射出成形法又は押出成形法により成形する方法であつて、該ポリオレフィン系樹脂組成物を、昇温時のゾルーゲル転移温度以上（少なくとも、200°C以上）260°C以下、好ましくは210~250°Cの温度で溶融し、射出成形における金型温度又は押出成形における冷却ロール等の冷却温度を、20~70°Cの範囲の温度に設定して、成形することを特徴とする成形方法を提供するものである。

【0094】即ち、射出成形の場合、成形は、型締め一射出一保圧一冷却一型開き一取り出しからなる一連の工程を1サイクルとした繰り返しで行われる。このうち、20 射出時の溶融温度条件を上記のように昇温時のゾルーゲル転移温度~260°Cとし、且つ、冷却温度条件を20~70°Cに設定することにより、優れた性質を有する成形体が得られる。

【0095】また、押し出し成形の場合は、押し出し機一ダイ一引き取り装置を経由して、断面の形状が一定のシート又はフィルムを連続的に得るものである。このうち、押し出し機一ダイにおける溶融温度条件を上記のように昇温時のゾルーゲル転移温度以上260°C以下（特に200~260°C）とし、且つ、冷却温度条件を20~70°Cに設定することにより、優れた性質を有する成形体が得られる。

【0096】また、この溶融温度及び冷却温度をポリオレフィン樹脂組成物のペレット作成時に採用すると、未分散ジアセタールのない、黄変していないペレットが得られる。従って、本発明は、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物をペレットに成形する方法であつて、該ポリオレフィン系樹脂組成物を、200~260°Cの温度で溶融し、押し出し、20~70°Cの温度に冷却することを特徴とするペレット成形方法を提供するものである。

【0097】本発明の射出成形または押し出し成形による成形方法において、本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、最終配合のペレット（本発明核剤を上記所定量配合して得た組成物から得たペレット）の形態や、ペレット化していない粉末状の形態で使用できるが、必要に応じて、本発明の核剤濃度を例えばポリオレフィン系樹脂に対して1~15重量%として得たマスター・バッチペレットの形態で使用することもできる。

【0098】射出成形を行なう場合も押出成形を行なう場合も、上記いずれかの形態の本発明ポリオレフィン系

17

樹脂組成物を、先ず、昇温時のゾルーゲル転移温度以上の温度、特に該ゾルーゲル転移温度よりも20°C程度高い温度、通常200~260°Cの温度で溶融する。特に、前記プロピレンの単独重合体及び共重合体の場合は、200~260°C程度で、前記エチレンの単独重合体及び共重合体の場合は、200~240°C程度で溶融するのが好ましい。

【0099】次いで、射出成形又は押出成形用の金型又は冷却ロールの温度を20~70°C、好ましくは25~65°C、より好ましくは25~50°Cの範囲の温度に急冷して、成形する。即ち、本発明では、上記200~260°Cの溶融状態から、20~70°Cに設定された金型や冷却ロール等に導入して、一段で該20~70°Cの範囲の温度に冷却するという操作、即ち、いわゆるクエンチング(急冷)を行なうものである。

【0100】この本発明の成形方法によれば、次のような利点がある。

【0101】(a) 成形サイクルタイムが短縮され、成形性が良好である。

【0102】(b) しかも、溶融樹脂温度が比較的低温となり、エネルギー的にも有利である。

【0103】(c) その他、樹脂の劣化による成形物の着色及びジアセタール未分散によるフィッシュアイの発生が抑えられる。

【0104】また、本発明は、上記本発明のポリオレフィン系樹脂組成物又は該組成物から得たペレットを、上記成形方法により成型してなる成形体を提供するものもある。

【0105】本発明成形体としては、従来からポリオレフィン系樹脂を射出成型、押出成型、ブロー成型、射出ブロー成型、圧空成型することにより作成されていた成型体がいずれも包含され、例えば、ケース類、容器類、コネクター、注射器、各種ふた、シート、フィルム等を例示することができる。

【0106】こうして得られた本発明のポリオレフィン系樹脂成形体は、上記本発明の一般式(1)で表されるジアセタールの六方晶結晶を含有することを特徴とし、そのため、該ジアセタールの立方晶結晶をポリオレフィン系樹脂に配合した樹脂組成物から得られる成形物に比し、光学特性(ヘーズ値と光沢)、機械的特性(剛性、耐衝撃性、ヤング率)において優れており、熱的特性(HTD)も高く、フィッシュアイの発生も非常に少ない。また、成形体の黄変も実質的ではなく、透明無色の美しい仕上がりを可能とする。

【0107】

【実施例】以下に、実施例を示して本発明をより詳しく説明する。

【0108】なお、下記の各実施例及び比較例において使用したジアセタールのA結晶及びB結晶が、夫々、六方晶結晶及び立方晶結晶であることは、小角から広角に

18

至る2次元X線回折プロフィールを、SAXS(即ち、小角X線散乱)像及びWAXD(即ち、広角X線散乱)像を同時測定する常法により得、このプロフィールを解析することにより単位格子の格子定数を決定して、確認した。

【0109】実施例1-1~1-4及び比較例1-1~1-6

(a) ジアセタールの六方晶結晶及び立方晶結晶の製造
本実施例及び比較例で使用した六方晶結晶(A結晶)及び立方晶結晶(B結晶)は、次の方法により製造されたジアセタール結晶である。

【0110】1) A結晶：公知の製造法に従い、疎水性有機溶媒としてシクロヘキサンを使用し、極性溶媒としてメタノールを使用し、酸触媒として硫酸を用いて、D-ソルビトールとp-メチルベンズアルデヒドとを1:2のモル比で仕込み、縮合水を系外に取り除く方法(即ち、特開平2-231488号に記載のジアセタール合成方法)により、立方晶(B結晶)の形態の1, 3:2, 4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール(MD)を収率82%を得た。

【0111】このMD 0.1 kgをキシレン20 kgに分散し、140°Cで加熱溶解した。これを沪過し、沪液を放冷することによりゲルを得た。このゲルから室温で真空中にキシレンを蒸発して乾燥することにより、六方晶結晶(A結晶)を得た。このA結晶をジェット粉碎ミル(細川ミクロン社)を用いて超微粉碎した(平均粒径40 μm)。

【0112】2) B結晶：上記公知の製造法(特開平2-231488号に記載のジアセタール合成方法)で得た立方晶(B結晶)形態のMDを、ジェット粉碎ミル(細川ミクロン社)を用いて超微粉碎した(平均粒径42 μm)。

【0113】(b) ポリオレフィン系樹脂組成物の調製及び成形

本実施例及び比較例で使用したポリオレフィン系樹脂は、ランダムポリプロピレン(r-PP、エチレン含量1.5重量%のエチレン-プロピレン共重合体、メルトイインデックスMI=6、数平均分子量=6.0×10⁴)である。

【0114】このランダムポリプロピレン100重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部および超微細化した六方晶結晶(A)の形態にあるか、又は該六方晶結晶(A)と立方晶結晶(B)との混合物形態のMD(使用量は、下記表1に記載の量(重量部)である)を、ヘンシェルミキサーで10分間ドライブレンドした後、200°Cで低温押出成形し、30°Cに水冷してストランドを得、これをカッティングしてペレットを得た。

【0115】このペレットを、射出成形機のホッパーから仕込み、220°Cで溶融押出して金型に圧送して型締めを行なった。この時、50°Cの熱媒を循環する方法

19

で、金型冷却温度を50°Cに設定し、厚さ1.0mmのシートを得た。

【0116】上記射出成形により得たシートを次の方法に従い評価した。

【0117】(1) 結晶化発熱ピークの極大温度(T_c)：示差走査熱量計(DSC)法において、240°Cで5分間加熱して溶融し、次いで、10°C/分で等速冷却する方法により測定した。

【0118】 T_c が高いほど、ポリオレフィン系樹脂の結晶化の過冷却度が小さくなり、このため結晶化速度が大きい。従って、 T_c が高いほど、連続成型のサイクルタイムの短縮化が可能となるので、好ましい。

【0119】(2) ヘーズ：JIS K 6717及び6714に従い測定。

20

*【0120】(3) 曲げ弾性率：ASTM D-790に従い測定。

【0121】(4) 黄変の有無

○：黄変なし。×：黄変あり。

【0122】(5) フィッシュアイの有無

射出成形シート10枚を、目視にて観察し、以下の基準に基づいて評価した：

○：未分散のジアセタール凝集物に起因するフィッシュアイが認められるシートは1枚もなし

10 ×：1枚以上のシートに、未分散のジアセタール凝集物に起因するフィッシュアイが認められる。

【0123】評価結果を表1に示す。

【0124】

* 【表1】

	ジアセタール 量(重量部)		PPシートの特性				
	A	B	T_c (°C)	ヘーズ (%)	曲げ弾性率 (kg/mm ²)	黄変	F E *
実施例							
1-1	0.3	0	131	8.5	115	○	○
1-2	0.2	0	130	8.3	115	○	○
1-3	0.1	0.1	131	8.8	116	○	○
1-4	0.1	0.2	133	8.5	117	○	○
比較例							
1-1	0	0	103	56.0	79	○	○
1-2	0	0.2	118	11.5	108	○	×
1-3	0	0.3	119	12.5	108	○	×
1-4	0.3	0	131	12.3	115	○	○
1-5	0.3	0	131	12.0	100	○	○
1-6	0.3	0	131	8.8	115	×	○

* F E : フィッシュアイ

【0125】実施例1-3および1-4では、超微細化されているAとBとを事前に混晶したものを使用した。

実施例1-3および1-4で使用したMDのA結晶-B結晶混合物の融点は、夫々、250°Cおよび241°Cである。

【0126】比較例1-4においては、金型冷却温度を110°Cに設定した。

【0127】比較例1-5では、射出樹脂温度をTg1(190°C)以下の180°C、金型冷却温度を50°Cとした。

【0128】比較例1-6では、射出樹脂温度275°Cとし、金型冷却温度を50°Cとした。

【0129】IZOD衝撃強度(ASTM D-256に従い測定)は、比較例1-5では1.8kg·cm/※50

※cm²であり、実施例1-1では3.2kg·cm/cm²であった。

【0130】実施例2-1～2-4及び比較例2-1～40 2-3

実施例1(a)において、1,3:2,4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール(MD)に代えて、1,3:2,4-ビス(O-3,4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトールを用いた以外は同様にして、A結晶とB結晶を得た。

【0131】これら結晶を、単独で又は混合物の形態で、表2記載の配合量で使用する以外は実施例1(b)と全く同様にして、射出成形により厚さ1.0mmのシートを得た。

【0132】得られたシートを実施例1と同様にして評

21

価した。評価結果を表2に示す。

【0133】

22

*【表2】

*

	ジアセタール 量(重量部)		PPシートの特性		
	A	B	Tc (°C)	ヘーズ (%)	曲げ弾性率 (kg/mm ²)
実施例					
2-1	0.6	0	131	8.0	120
2-2	0.1	0	128	9.5	115
2-3	0.1	0.1	131	8.8	116
2-4	0.1	0.2	130	8.0	120
比較例					
2-1	0	0.1	120	15.5	108
2-2	0	0.3	119	12.5	108
2-3	0.1	0.2	130	12.8	110

【0134】比較例2-3の金型温度は120°Cである。

【0135】試験例1

(a) ジアセタール結晶AおよびBの調製

公知方法(特開平2-231488号記載の方法)に従い、実施例1(a)における製造時のp-メチルベンズアルデヒドに代えて、夫々、ベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、又はベンズアルデヒド/3,4-ジメチルベンズアルデヒド等モル混合物を用いて反応を行なうことにより、下記4種類のジアセタールを合成した。これらは、いずれも、立方晶結晶であった。

【0136】これらA結晶を、ジェット粉碎ミル(細川ミクロン社)を用いて超微粉碎した(平均粒径4.0±5μm)。

【0137】①H-DBS: 1,3:2,4-ビス(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール

②E_t-DBS: 1,3:2,4-ビス(O-p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール

③C₁-DBS: 1,3:2,4-ビス(O-p-クロルベンジリデン)-D-ソルビトール

④H, DMe-DBS: 1,3-(O-ベンジリデン)※

20※-2, 4-(O-3, 4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトールと1,3-(O-3, 4-ジメチルベンジリデン)-2,4-(O-ベンジリデン)-D-ソルビトールとの1:1混合物また、上記方法で得られた立方晶結晶(超微粉碎前)の形態のジアセタール0.1kgをキシレン20kgに分散し、140°Cで加熱溶解した。これを沪過し、沪液を放冷することによりゲルを得た。このゲルから室温で真空中にキシレンを蒸発して乾燥することにより、六方晶結晶(A結晶)を得た。

【0138】このA結晶をジェット粉碎ミル(細川ミクロン社)を用いて超微粉碎した(平均粒径4.0±5μm)。

【0139】(b) 結晶形成速度の観察

上記で得られた各種のジアセタール結晶AおよびBを、147°C、143°Cおよび140°Cのアイソタクチックポリプロピレン融液上に乗せ、各々の温度を10分間保持して顕微鏡観察を行なった。ジアセタールと融液との界面からアイソタクチックポリプロピレンの結晶形成が認められた場合を「○」で、結晶形成が認められない場合を「×」で表3に示した。

40 【0140】

【表3】

No	ジアセタールの種類	結晶形	PP結晶形成の有無		
			147 ℃	143 ℃	140 ℃
1	H-DBS	A	○	○	○
2	H-DBS	B	×	×	○
3	Et-DBS	A	○	○	○
4	Et-DBS	B	×	×	○
5	C1-DBS	A	○	○	○
6	C1-DBS	B	×	×	○
7	H-, DMe-DBS	A	○	○	○
8	H-, DMe-DBS	B	×	×	○

【0141】上記表3の結果から、A結晶及びB結晶共に核剤としての特性を有しているが、核剤性能、特にポリプロピレン結晶の形成速度について、A結晶がB結晶よりも優れていることがわかる。

【0142】参考例1

従来のジアセタール製造法は、基本的に2種類ある。即ち、(1)小林らの疎水性溶媒と極性溶媒とを組み合わせた脱水縮合反応法(例えば、特公昭48-43748号に記載の方法)及び(2)古典的な水溶媒法(例えば、特公昭47-7460号に記載の方法)である。その他、上記(1)をモデル化したゲル高濃度法(3)が提案されている(例えば、特開平1-149789号に記載の方法)がある。本発明者らの試験によれば、いずれの製法によって得られたジアセタールの結晶形は、立方晶(B)であった。

* 【0143】市販品と結晶形を表4にまとめる。

【0144】表4におけるジアセタールの略称は、次の化合物を指す。

- 【0145】①p-メチル-DBS: 1, 3: 2, 4-ビス(O-p-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール
- ②3, 4-ジメチル-DBS: 1, 3: 2, 4-ビス(O-3, 4-ジメチルベンジリデン)-D-ソルビトール
- ③p-エチル-DBS: 1, 3: 2, 4-ビス(O-p-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール
- ④DBS: 1, 3: 2, 4-ビス(O-ベンジリデン)-D-ソルビトール。

【0146】

【表4】

No	商品名	メーカー名	ジアセタールの種類	結晶形
1	ゲルオールMD	新日本理化	p-メチル-DBS	B
2	ゲルオールDX	新日本理化	3, 4-ジメチル-DBS	B
3	NC-4	三井東圧	p-エチル-DBS	B
4	EC-1	イーシー*1	DBS	B
5	ミラッド3905	ミリケン*2	DBS	B
6	ミラッド3940	ミリケン*2	p-メチル-DBS	B
7	ジソルベン	ロケット・フレール社	DBS	B

*1:イーシー化学工業(株)

*2:ミリケン・リサーチ社

*3:ロケット・フレール社

【0147】表4から明らかなように、従来法により得られるジアセタールは、いずれも、立方晶結晶(B)で※ある。